



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 479 653 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.11.2004 Patentblatt 2004/48

(51) Int Cl.7: **C01G 33/00**, C01G 35/00,
C01G 25/00, C01G 23/00,
C01G 29/00

(21) Anmeldenummer: 04008949.2

(22) Anmeldetag: 14.04.2004

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Sterzel, Hans-Josef, Dr.**
67125 Dannstadt-Schauernheim (DE)

(30) Priorität: 23.05.2003 DE 10323816

(54) **Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden mit mittleren Durchmessern kleiner als 10 Nanometer**

(57) Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden, indem man Alkoholate der Elemente Titan, Zirkon, Niob, Tantal oder deren Gemische mit Metallhydroxiden, Metallcarboxylaten, Metallhydroxycarbonaten, Metallcarbonaten oder deren Gemischen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Yttrium,

Lathan, Praseodym, Neodym, Samarium, Dysprosium, Europium, Blei, Wismut oder deren Gemischen in einem C₁- bis C₈-Alkanol, in einem Glykolether oder deren Gemischen bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umsetzt.

EP 1 479 653 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden durch Umsetzung von Alkoholaten von Titan, Zirkon, Niob bzw. Tantal mit Metallhydroxiden, Metallcarboxylaten, Metallhydroxycarbonaten, Metallcarbonaten anderer Elemente des PSE in einem Alkohol oder einem Glykolether bei erhöhter Temperatur.

[0002] Aus Materials Physics and Mechanics (2002), 4(2), Seiten 107 bis 110 ist die Herstellung von Lanthan-Titanaten ausgehend von Lanthannitrat und Titanalkoxiden bekannt.

[0003] Aus der GB-A-2,193,204 ist die Herstellung von amorphen Lanthan-Blei-Titan-Zirkonoxiden unter Einsatz von Bleialkoxiden bekannt, die bei erhöhten Temperaturen kristallisiert werden.

[0004] Aus der US-A-386,923 ist die Herstellung von Lanthan-Blei-Titan-Zirkonoxiden durch Hydrolyse der Alkoxide bekannt. Dieses Verfahren führt zu Partikel von 7,5 bis 30 nm.

[0005] Aus Silicate Industriels (1984), 49(10), Seiten 211 bis 216 ist die Herstellung von Lanthan-Blei-Titan-Zirkonoxiden aus Blei- und Lanthanacetat und Zirkon- und Titanalkoxid durch basische Hydrolyse und anschließendes Calcinieren bekannt.

[0006] Nachteilig an diesen Verfahren sind die Größe der erhaltenen Körner bzw. der verbleibende Kohlenstoffgehalt.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzu-
helfen.

[0008] Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Alkoholate der Elemente Titan, Zirkon, Niob, Tantal oder deren Gemische mit Metallhydroxiden, Metallcarboxylaten, Metallhydroxycarbonaten, Metallcarbonaten oder deren Gemischen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Dysprosium, Europium, Blei, Wismut oder deren Gemischen in einem C₁- bis C₈-Alkanol, in einem Glykolether oder deren Gemischen bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umsetzt.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt durchführen:

[0010] Man kann Alkoholate der Elemente Titan, Zirkon, Niob, Tantal oder deren Gemische in einem C₁- bis C₈-Alkanol, in einem Glykolether oder deren Gemischen vorlegen und bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 180°C, besonders bevorzugt 70 bis 160°C, insbesondere 75 bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 3 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck (Normaldruck) und gegebenenfalls Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) mit Metallhydroxiden, Metallcarboxylaten, Metallhydroxycarbonaten, Metallcarbonaten oder deren

Gemischen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Dysprosium, Europium, Blei, Wismut oder deren Gemischen und gegebenenfalls einer organischen oder anorganischen Säure, bevorzugt einer organischen Säure, besonders bevorzugt einer Carbonsäure wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, insbesondere Essigsäure umsetzen.

[0011] Die Konzentration der alkoholischen Alkoholat-Lösung kann in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt liegt die Konzentration bei 50 bis 800 g/Liter, besonders bevorzugt bei 100 bis 600 g/Liter, besonders bevorzugt bei 200 bis 400 g/Liter.

[0012] Als Alkoholate eignen sich beispielsweise C₁- bis C₈-Alkoholate, bevorzugt C₁- bis C₅-Alkoholate wie Methanolate, Ethanolate, n-Propanolate, iso-Propanolate, n-Butanolate, iso-Butanolate, sec.-Butanolate, tert.-Butanolate, n-Pentanolate und iso-Pentanolate, besonders bevorzugt C₁- bis C₄-Alkoholate wie Methanolate, Ethanolate, n-Propanolate, iso-Propanolate, n-Butanolate, iso-Butanolate, sec.-Butanolate und tert.-Butanolate, insbesondere n-Propanolate, iso-Propanolate, n-Butanolate und iso-Butanolate oder deren Gemische.

[0013] Als Alkohole eignen sich C₁- bis C₈-Alkanole, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, besonders bevorzugt C₁- bis C₃-Alkanol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol, insbesondere Methanol oder Ethanol.

[0014] Als Glykolether eignen sich alle bekannten Glykolether wie beispielsweise Ethylenglykol-monomethylether, Ethylenglykol-mono-ethylether, Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-methylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether, Diethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether, besonders bevorzugt Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylengly-

kol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether, insbesondere Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether.

[0015] Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, dass kein zusätzliches Wasser außer dem Wasser aus den eingesetzten Hydraten in die Umsetzung eingetragen wird.

[0016] Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass einen Teil der Hydrate durch wasserfreie Komponenten zu ersetzen.

[0017] Gegebenenfalls können Dotierelemente wie Mg, Ca, Zn, Zr, V, Nb, Ta, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Ce oder deren Gemische, bevorzugt Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Pb oder deren Gemische, beispielsweise in Form ihrer Hydroxide, Oxide, Carbonate, Carboxylate oder Nitrate eingebracht werden.

[0018] Die erfindungsgemäß hergestellten Mischoxide haben einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner als 10 nm, bevorzugt 0,5 bis 9,9 nm, besonders bevorzugt 0,6 bis 9 nm, insbesondere 1 bis 8 nm.

[0019] Die Mischoxide eignen sich als Dielektrika oder Ferroelektrika und haben relative Dielektrizitätskonstanten bis 5000. Sie eignen sich als Dielektrika oder Ferroelektrika in Kondensatoren, insbesondere in keramischen Kondensatoren.

[0020] Es ist möglich, kommerzielle Metallfolien wie Nickelfolien mit den erfindungsgemäßen Dispersionen in Schichtdicken unterhalb 0,5 mm zu beschichten, den Alkohol oder Glykolether zu verdampfen und bevorzugt unter Sauerstoffausschluss eine entsprechend dünne Mischoxidschicht auf der Metallfolie zu erzeugen und damit einen Wickelkondensator herzustellen.

Beispiele

Beispiel 1

[0021] Unter Stickstoffatmosphäre wurden 110 g wasserfreies n-Butylglykol und 45,3 g (0,133 Mol) Titantetra-n-butanolat und 25,3 g (0,133 Mol) Lanthanhydroxid unter Rühren zugegeben und 92 h bei 135°C umgesetzt. Man erhielt eine Suspension von $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 2 bis 6 nm.

Beispiel 2

[0022] Unter Stickstoffatmosphäre wurden 110 g wasserfreies n-Butylglykol und 22,4 g (0,066 Mol) Titantetra-n-butanolat, 34,6 g (0,133 Mol) Wismuthydroxid und 20,8 g (0,066 Mol) Bariumhydroxid-Octahydrat unter Rühren zugegeben und 48 h bei 120°C umgesetzt. Man erhielt eine Suspension von $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_8$ -Teilchen mit

einem mittleren Teilchendurchmesser von 3 bis 6 nm.

Beispiel 3

5 [0023] Unter Stickstoffatmosphäre wurden 110 g wasserfreies n-Butylglykol und 22,4 g (0,066 Mol) Titantetra-n-butanolat, 25,3 g (0,066 Mol) Zirkontetra-n-butanolat, 25,3 g (0,133 Mol) Lanthanhydroxid und 50,4 g (0,133 Mol) Bleiacetat-trihydrat unter Rühren zugegeben und 116 h bei 140°C umgesetzt. Man erhielt eine Suspension von $\text{PbLaZr}_0,5\text{Ti}_0,5\text{O}_3$ -Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 2 bis 5 nm.

Beispiel 4

15 [0024] Unter Stickstoffatmosphäre wurden 110 g wasserfreies n-Butylglykol und 113,3 g (0,333 Mol) Titantetra-n-butanolat, 28,4 g (0,075 Mol) Bleiacetat-trihydrat, 14,2 g (0,075 Mol) Lanthanhydroxid und 34,1 g (0,533 Mol) Essigsäure (100 %) unter Rühren zugegeben und 92 h bei 130°C umgesetzt. Man erhielt eine Suspension von $\text{Pb}_0,5\text{La}_0,5\text{Ti}_1,25\text{O}_3,75$ -Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3 bis 7 nm.

Beispiel 5

25 [0025] Unter Stickstoffatmosphäre wurden 110 g wasserfreies n-Butylglykol und 17 g (0,05 Mol) Titantetra-n-butanolat, 20,3 g (0,05 Mol) Tantalpentaethanolat, 39 g (0,15 Mol) Wismuthydroxid und 16 g (0,25 Mol) Essigsäure (100%) unter Rühren zugegeben und 116 h bei 140°C umgesetzt. Man erhielt eine Suspension von $\text{Bi}_3\text{TaTiO}_9$ -Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 bis 8 nm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Alkoholate der Elemente Titan, Zirkon, Niob, Tantal oder deren Gemische mit Metallhydroxiden, Metallocarboxylaten, Metallhydroxycarbonaten, Metallocarbonaten oder deren Gemischen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Dysprosium, Europium, Blei, Wismut oder deren Gemischen in einem C_1 - bis C_8 -Alkanol, in einem Glykolether oder deren Gemischen bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umsetzt.
2. Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mittlere Durchmesser der Mischoxid-Teilchen kleiner als 10 nm ist.
3. Mischoxide hergestellt nach einem der Ansprüche

1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischoxid-Teilchen einen mittleren Durchmesser kleiner als 10 nm aufweisen.

4. Verwendung der Mischoxide nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 als Dielektrika oder Ferroelektrika. 5
5. Verwendung der Mischoxide nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 als Dielektrika oder Ferroelektrika in Kondensatoren. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 8949

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P,X	EP 1 362 830 A (BASF AG) 19. November 2003 (2003-11-19) * Ansprüche 1,2,5-7 *	1-5	C01G33/00 C01G35/00 C01G25/00 C01G23/00 C01G29/00
X	US 5 445 806 A (KINUGASA MASANORI ET AL) 29. August 1995 (1995-08-29) * Beispiel 3 *	1	
A		2,3	
X	WO 02/42201 A (ALARCO JOSE ANTONIO ; EDWARDS GEOFFREY ALAN (AU); TALBOT PETER CADE (A) 30. Mai 2002 (2002-05-30) * Ansprüche 1,6,13; Beispiel 3 *	3	
A		4,5	
X	US 5 017 534 A (CHAPUT FREDERIC ET AL) 21. Mai 1991 (1991-05-21) * Spalte 4, Zeilen 65-67; Beispiele 1,2 *	1,4,5	
A		2,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. August 2004	Prüfer Werner, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : Altes Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 8949

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-08-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1362830 A	19-11-2003	DE 10221499 A1	27-11-2003
		DE 10232791 A1	12-02-2004
		EP 1362830 A2	19-11-2003
		JP 2004131364 A	30-04-2004
		US 2003215384 A1	20-11-2003
US 5445806 A	29-08-1995	DE 69010178 D1	28-07-1994
		DE 69010178 T2	08-12-1994
		EP 0439620 A1	07-08-1991
		WO 9102697 A1	07-03-1991
		JP 2999821 B2	17-01-2000
WO 0242201 A	30-05-2002	US 6752979 B1	22-06-2004
		WO 0242201 A1	30-05-2002
		AU 1484702 A	03-06-2002
		CA 2429412 A1	30-05-2002
		CN 1476413 T	18-02-2004
		EP 1355853 A1	29-10-2003
US 5017534 A	21-05-1991	JP 2004513869 T	13-05-2004
		FR 2636060 A1	09-03-1990
		EP 0360649 A1	28-03-1990

EPO FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82